



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199227

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 57/28

(22) Přihlášeno 16 07 70

(21) [PV 8472-73]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 18 07 69
(11 028/69) Švýcarsko

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 15 05 83

(72) (73)

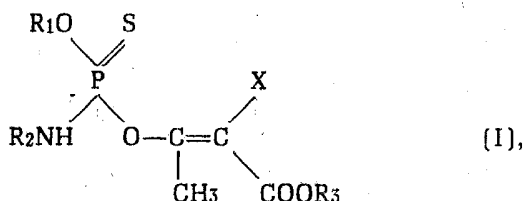
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

LEBER JEAN-PIERRE dr. a LUTZ KARL dr., BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Způsob výroby nových esteramidů kyseliny thiofosforečné

1

Vynález se týká způsobu výroby nových amidesterů thiofosforečné kyseliny obecného vzorce I



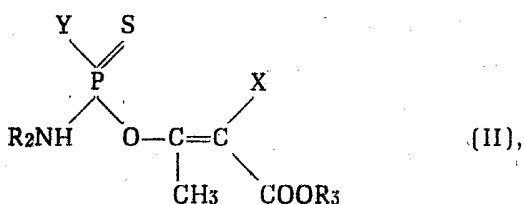
ve kterém

R₁ a R₂ znamenají stejné nebo rozdílné alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku,

R₃ je alkylová skupina s 1 až 5 atomy uhlíku a

X představuje atom vodíku, chloru nebo bromu, které mají insekticidní, akaricidní a nematocidní vlastnosti.

Sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce I je možno podle vynálezu vyrobit tak, že se sloučenina obecného vzorce II



2

ve kterém

R₂, R₃ a X mají shora uvedený význam a Y znamená atom halogenu jako chloru nebo bromu, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce III



ve kterém

R₁ má shora uvedený význam a

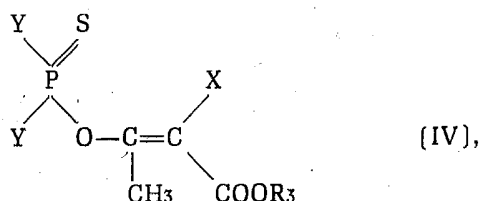
M představuje atom vodíku nebo alkalický kov, s tím, že znamená-li M v obecném vzorci III atom vodíku, provádí se reakce v přítomnosti akceptoru kyseliny.

Při práci způsobem podle vynálezu se ke sloučenině obecného vzorce II v rozpouštědle inertním za reakčních podmínek, například v aromatickém uhlovodíku, jako toluenu, xylenu apod., v halogenovaném uhlovodíku, jako například v chlorbenzenu či chloroformu, nebo v etheru, jako například dioxanu, přidá během 0,5 až 2 hodin při teplotě od -20 do +50 °C, s výhodou při teplotě od 0 °C do +20 °C, výhodně ekvivalentní množství (potřebné k výměně atomu halogenu ve významu symbolu Y) sloučeniny obecného vzorce III, kde M znamená atom vodíku, spolu s výhodou s ekvivalent-

ním množstvím akceptoru kyseliny, jako je například triethylamin, trimethylamin, dimethylanilin nebo diethylanilin. Reakční směs se pak ještě asi 20 až 100 hodin míchá při 20 °C.

Namísto reakce se sloučeninou obecného vzorce III, kde M je atom vodíku, a akceptorem kyseliny, je možno výměnu jednoho atomu halogenu ve významu symbolu Y za alkoxylovou skupinu vzorce R₁O uskutečnit také reakcí s ekvivalentním množstvím sloučeniny obecného vzorce III, v němž M znamená alkalický kov, výhodně sodík.

Sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce II, potřebné jako výchozí látky při práci způsobem podle vynálezu, je možno vyrobit postupem popsaným v DOS č. 2021728, a to například reakcí sloučeniny obecného vzorce IV



ve kterém

R₃, X a Y mají shora uvedený význam, se směsí ekvivalentního množství (potřebného k výměně jednoho atomu halogenu ve významu symbolu Y) aminu obecného vzorce V

R₂NH₂

(V),

kde

R₂ má shora uvedený význam, a akceptoru kyseliny.

Estery fosforečné kyseliny obecného vzorce I podle vynálezu představují oleje, které lze ve vysokém vakuu destilovat bez rozkladu, a které je možno obvyklým způsobem charakterizovat jejich fyzikálními konstantami. Tyto produkty, vyrobené shora uvedenými postupy, obsahují stejný poměr cis—trans izomerů (ve zbytku kyseliny krotónové) jako výchozí látky, jsou rozpustné v organických rozpouštědlech a snadno emulgovatelné ve vodě.

Sloučeniny obecného vzorce I vykazují silné insekticidní, akaricidní a nematocidní vlastnosti. Zmíněné látky mají jak výtečný účinek proti žravému, jakož i savému hmyzu, tak i vynikající účinky proti sviluškovitým. Sloučeniny podle vynálezu jsou co do účinnosti proti škůdcům lepší než známé sloučeniny s podobnou chemickou strukturou a představují tudíž skutečné obohacení dosavadního stavu techniky.

Vedle již zmíněného vynikajícího účinku proti hmyzu, roztočům a nematodám vykazují sloučeniny podle vynálezu současně jen nepatrnou toxicitu pro teplokrevné.

Značně příznivější hodnoty toxicity pro teplokrevné sloučeniny podle vynálezu, oproti látkám známým z dosavadního stavu techniky, vyplývají z následující tabulky I:

Tabulka I

sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu

				toxicita LD ₅₀ mg/kg (samečkové bílých krys)	
				orální	dermální
1)	R ₁ CH ₃	R ₂ C ₂ H ₅	R ₃ i-C ₃ H ₇	122	2000
2)	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	90	1290
3)	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	69	800
4)	CH ₃	n-C ₃ H ₇)	i-C ₃ H ₇	108	1250
5)	Mevimphos	známé			
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}-\text{OCH}_3 \end{array}$		3—7	3—90
6)	Azodrin				
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POOC}(\text{CH}_3)=\text{CHCNHCH}_3 \end{array}$		21	354 (králík)
7)	ENT 27625				
		$\begin{array}{c} \text{O OCH}_3 \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POOC}(\text{CH}_3)=\text{CHCNCH}_3 \end{array}$		2	107 (králík)

*) údaje převzaty z Commercial and Experimental Organic Insecticides, str. 107

Sloučeniny podle vynálezu rovněž nejsou prakticky vůbec fyto toxické. Při laboratorních testech nebyla prokázána vůbec žádná fyto toxicita sloučenin podle vynálezu na okurky, řepičku a oves. V rozsáhlých pokusech s více než 20 druhy rostlin [jablono, meruňka, fazol, kapusta, růžičková kapusta, kukuřice, bavlník, okurka, krmná řepa, vinná réva, podzemnice olejná, chmel, locika, okra (indická kulturní rostlina), hrášek, hrách, paprika, řepa cukrová, rajče, tabák, mladé rostliny peckovin, brambor, rýže, dýně] byla prokázána úplná snášitelnost sloučenin podle vynálezu bez známek jakýchkoli škod na rostlinách v důsledku fyto toxicity. Nové sloučeniny je proto možno používat jako prostředky k boji proti škůdcům v obytných prostorách, ve sklepích a vydlážděných místnostech, ve stájích apod., a lze jimi chránit živé organismy z rostlinné i živočišné říše v různých vývojových stadiích proti škůdcům, například proti škodlivému hmyzu, roztočům a nematodám.

Potírání škůdců se provádí obvyklým způsobem, například ošetřením příslušného místa, které se má chránit, účinnými látkami. Pro použití jako prostředky k ochraně rostlin, popřípadě jako prostředky k potírání škůdců, je možno sloučeniny podle vynálezu zpracovávat na popraše nebo postřiky, například na roztoky, popřípadě disperze, a to spolu s vodou nebo vhodnými organickými rozpouštědly, jako je například alkohol, petrolej, dehtové destiláty apod., jakož i emulgátory, jako jsou například kapalné polyglykoly, vznikající z výsemmolekulárních alkoholů, merkaptanů nebo alkylfenolů adicí alkylenuoxidu. Jako činidla usnadňující rozpouštění je možno k uvedeným směsím přidávat také ještě vhodná organická rozpouštědla, jako jsou ketony, aromatické, popřípadě halogenované uhlovodíky, minerální oleje apod.

Prostředky aplikované postřikem nebo poprášením mohou obsahovat obvyklé inertní nosné látky, jako například mastek, křemelinu, bentonit, pemzu nebo další přísady, jako jsou deriváty celulózy apod., a dále obvyklá smáčedla a adhezíva k zlepšení smáčitelnosti a přilnavosti.

Účinné látky podle vynálezu mohou být v prostředcích a postřikových suspenzích obsaženy ve směsi s jinými známými účinnými látkami. Prostředky obsahují obecně mezi 2 a 90 váhovými procenty účinné látky, s výhodou mezi 5 a 50 %. Použitelné suspenze obsahují obecně mezi 0,02 a 90 váhovými procenty účinné látky, s výhodou mezi 0,1 a 20 %.

Účinné prostředky je možno připravovat o sobě známým způsobem, například následovně:

a) smísením 25 váhových dílů sloučeniny obecného vzorce I s 25 váhovými díly isooktylfenyldekglykoletheru a 50 váhovými díly xylenu se získá čirý roztok dobře emul-

govatelný ve vodě. Získaný koncentrát se vodou na žádanou koncentraci.

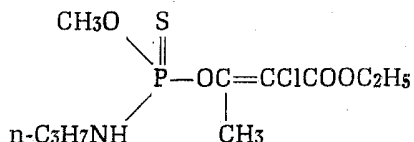
b) 25 váhových dílů sloučeniny obecného vzorce I se smísí se 30 váhovými díly isooktylfenylloktaglykoletheru a 45 váhovými díly petrolejové frakce vroucí v rozmezí 210 až 280 °C ($d=0,92$). Získaný koncentrát se ředí vodou na žádanou koncentraci.

c) 50 váhových dílů sloučeniny obecného vzorce I se smísí s 50 váhovými díly isooktylfenylloktaglykoletheru. Získá se čirý koncentrát, snadno emulgovatelný ve vodě, který se zředí vodou na žádanou koncentraci.

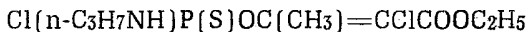
Přípravu sloučenin podle vynálezu ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu nijak neomezuje. Teploty jsou v příkladech udávány ve stupních Celsia.

Příklad 1

O (1-chlor-1-ethoxykarbonyl-1-propen-2-yl)-O-methyl-N-n-propylfosforothioamidát



320 g O-(1-chlor-1-ethoxykarbonyl-1-propen-2-yl)-N-n-propylfosforamidochloridothionátu vzorce



(poměr cis : trans = 9 : 1) se rozpustí ve směsi 500 ml toluenu a 500 ml chloroformu a k výslednému roztoku se během 2 hodin při 0 °C přidá směs 32,1 g (1 mol) methanolu a 101,2 g (1 mol) triethylaminu. Reakční směs se míchá ještě 5 hodin při 0 °C a pak 100 hodin při 20°C, vysrážený triethylaminhydrochlorid se odfiltruje, filtrát se promyje, vysuší a destiluje. Získaný O-(1-chlor-1-ethoxykarbonyl-1-propen-2-yl)-O-methyl-N-n-propylfosforothioamidát vře za tlaku 1,33 Pa při 107 °C. Poměr cis : trans isomerie ve zbytku kyseliny ktronové je 9 : 1; $n_D^{20} = 1,510$.

Pro $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ClNO}_4\text{PS}$

(315,8)

vypočteno:

38,0 % C, 6,1 % H, 11,2 % Cl, 4,4 % N, 9,8 % P, 10,2 % S;

nalezeno:

38,4 % C, 6,3 % H, 11,5 % Cl, 4,4 % N, 9,7 % P, 10,8 % S.

Výchozí O-(1-chlor-1-ethoxykarbonyl-1-propen-2-yl)-N-n-propylfosforamidochloridothionát je možno připravit následujícím způsobem:

K roztoku 297,5 g (1 mol) O-(1-chlor-1-ethoxykarbonyl-1-propen-2-yl)thiofosforo-

dichloridátu v 1 litru toluenu se při 0 °C během 1 hodiny přidá směs 59,1 g (1 mol) n-propylaminu a 102 g (1 mol) triethylaminu. Reakční směs se ještě 0,5 hodiny míchá při 0 °C a pak 1 hodinu při 20 °C, vysrážený triethylaminhydrochlorid se odfiltruje, filtrát se promyje vodou, vysuší síranem sodným a destiluje.

O-[1-chlor-1-ethoxykarbonyl-1-propen-2-yl]thiofosforodichloridát je možno připravit následujícím způsobem:

Ke směsi 169,4 g (1 mol) thiofosforylchloridu a 164,5 g (1 mol) ethylesteru 2-chloracetové kyseliny se za míchání při teplotě 10 °C přidá během 0,5 hodiny 105 g (1,03 mol) triethylaminu, přičemž se vysrá-

ží triethylaminhydrochlorid. Reakční směs se míchá ještě 0,5 hodiny při teplotě mezi -10 a +10 °C a potom ještě 0,25 hodiny při teplotě 30 °C, pak se k ní přidá 500 ml chloroformu, směs se promyje a po vysušení se rozpouštědlo odpaří ve vakuu vodní vývěvy při teplotě lázně 50 °C. Získanou sloučeninu je možno používat dále buď v surovém stavu nebo po destilaci.

Analogickým postupem jako v příkladu 1 se připraví rovněž sloučeniny shrnuté do následující tabulky. Tyto sloučeniny odpovídají obecnému vzorci I, v němž X představuje vždy atom vodíku. Poměr cis—trans isomerie ve zbytku kyseliny krotonové je stejný jako ve výchozích látkách.

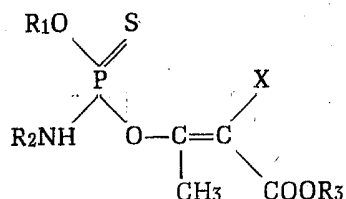
Tabulka

příklad č.	R ₁	R ₂	R ₃	sumární vzorec	molekulo- vá váha	bod varu °C/0,666 Pa	n _D ²⁰	poměr cis : trans isomerie ve zbytku kyseliny krotonové	C	H	N	P	S	Analýza (%) vypočteno nalezeno
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	87 až 89	1,495	cis	42,7	7,2	5,0	11,0	11,4	
3	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3	89 až 91	1,501	cis	42,1	6,8	5,3	11,0	10,9	
4	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3	79 až 80	1,498	cis	40,4	6,8	5,2	11,6	12,0	
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	84 až 85	1,491	9 : 1	40,3	6,7	5,7	11,6	12,6	
6	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	88 až 89	1,497	85 : 15	40,4	6,8	5,2	11,6	12,0	
7	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₈ H ₁₆ NO ₄ PS	253,3	84	1,504	95 : 5	41,0	6,3	5,5	12,1	13,0	
8	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	78	1,496	cis	44,7	7,5	4,7	10,5	10,9	
9	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3	87	1,499	cis	44,4	7,5	5,1	10,8	11,1	
10	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3	84 až 86	1,498	cis	42,7	7,2	5,0	11,0	11,4	
11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,31	85 až 87	1,496	95 : 5	40,4	6,8	5,2	11,6	12,0	
12	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	93 až 94	1,492	cis	40,6	7,0	6,1	11,6	11,3	
13	CH ₃	i-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	92	1,494	90 : 10	40,4	6,8	5,2	11,6	12,0	
14	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3	91	1,499	93 : 7	42,7	7,2	5,0	11,0	11,4	
15	CH ₃	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	95 až 97	1,495	95 : 5	42,9	7,3	5,1	11,9	11,5	
									42,7	7,2	5,0	11,0	11,4	
									42,3	7,3	5,2	11,0	11,4	
									44,7	7,5	4,7	10,5	10,9	
									45,1	7,8	5,0	10,7	11,4	
									40,4	6,8	5,2	11,6	12,0	
									40,4	6,7	4,8	11,6	12,0	
									44,7	7,5	4,7	10,5	10,9	
									44,4	7,4	4,8	10,8	12,0	

příklad č.	R ₁	R ₂	R ₃	sumární vzorec	molekulo- vá váha	bod varu °C/0,666 Pa	n _D ²⁰	poměr cis : trans isomerie ve zbytku kyseliny krotonové	Analýza (%) vypočteno nalezeno				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	C	H	N	P	S
16	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	86	1,492	85 : 15	44,7	7,5	4,7	10,5	10,9
17	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4	90 až 92	1,486	95 : 5	45,4	8,0	4,9	10,3	10,8
18	n-C ₃ H ₇	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3	95 až 97	1,490	97 : 3	46,6	7,8	4,5	10,0	10,4
19	CH ₃	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	97 až 99	1,499	88 : 12	46,5	7,7	4,6	10,0	10,3
20	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3	87 až 90	1,497	88 : 12	44,7	7,5	4,7	10,5	10,9
21	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4	87 až 89	1,498	cis	45,2	7,6	4,7	10,8	11,2
									42,7	7,2	5,0	11,0	11,4
									42,7	7,1	4,9	11,1	11,9
									42,7	7,2	5,0	11,0	11,4
									42,7	7,4	4,9	10,9	12,1
									46,6	7,8	4,5	10,0	10,4
									46,7	7,8	4,8	9,9	10,6

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby nových esteramidů kyseliny thiofosforečné obecného vzorce I



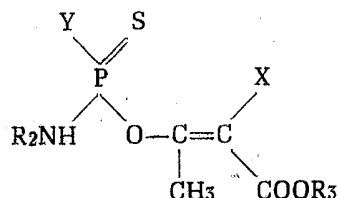
(I),

ve kterém

R₁ a R₂ znamenají stejné nebo rozdílné alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku,

R₃ je alkylová skupina s 1 až 5 atomy uhlíku a

X představuje atom vodíku, chloru nebo bromu, vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce II



(II),

ve kterém

R₂, R₃ a X mají shora uvedený význam a Y znamená atom halogenu, jako chloru nebo bromu, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce III

R₁OM

(III),

ve kterém

R₁ má shora uvedený význam a

M představuje atom vodíku nebo alkalický kov, s tím, že znamená-li M v obecném vzorci III atom vodíku, provádí se reakce v přítomnosti akceptoru kyseliny.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí s ekvivalentním množstvím sloučeniny obecného vzorce III, potřebným k výměně atomu halogenu ve významu symbolu Y.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že se použije výchozí látky obecného vzorce III, ve kterém M znamená atom vodíku, a reakce se provádí v přítomnosti ekvivalentního množství akceptoru kyseliny.